

## XP-002283178

AN - 1997-255767 [23]

AP - JP19950240370 19950919; [Previous Publ. JP9087558 ]

CPY - SHIH

DC - A23 A97 G02 G05 P75 T04

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - B41J2/01 ; B41M5/00 ; C09D11/00

MC - A05-E01D A12-W07D G02-A04A G05-F03  
- T04-G02C

PA - (SHIH ) SEIKO EPSON CORP

PN - JP3371377B2 B2 20030127 DW200315 B41M5/00 009pp  
- JP9087558 A 19970331 DW199723 C09D11/00 010pp

PR - JP19950240370 19950919

XA - C1997-082600

XIC - B41J-002/01 ; B41M-005/00 ; C09D-011/00

XP - N1997-211584

AB - J09087558 An ink jet recording method (M), where ink images are formed by discharging to a recording substrate an ink (A) containing at least aqueous medium (A1) consisting mainly of water and coloured resin particles (A2) dispersed in (A1) from a recording head, contains (A2) being copolyester resin (A2-b), which was synthesised from polycarboxylic acids containing more than 80 mol.% of cyclohexane-dicarboxylic acid and polyhydric compounds containing 50-70 mol.% of aliphatic diol(s) and 30-50 mol.% of cyclodecane-dimethanol, contains trialkanol-amine salt of carboxylic acid corresponding to 100-500 equivalent/ton as an ionic gp., and has been dyed with (A2-a), and when the weight average particle diameter, specific gravity of (A2), and the viscosity at 20 deg. C of (A2-a) are denoted by  $\alpha$   $\mu$  m,  $\rho$  and  $\eta$  mPa.sec, respectively,  $\alpha = 0.2-0.5$  and  $\alpha \cdot 2 \cdot (\rho - 1) / \eta \cdot 100$  at most 0.5 are satisfied together.

- ADVANTAGE - (M) gives ink images having sufficiently high concentration on any paper, even on regenerated paper.

- (Dwg.0/7)

IW - INK JET RECORD METHOD INK CONTAIN CO POLYESTER RESIN MANUFACTURE  
CYCLOHEXANE DI CARBOXYLIC ACID POLY HYDRIC COMPOUND

IKW - INK JET RECORD METHOD INK CONTAIN CO POLYESTER RESIN MANUFACTURE  
CYCLOHEXANE DI CARBOXYLIC ACID POLY HYDRIC COMPOUND

NC - 001

OPD - 1995-09-19

ORD - 1997-03-31

PAW - (SHIH ) SEIKO EPSON CORP

TI - Ink jet recording method - where ink used contains co:polyester resin manufactured from cyclohexane:di:carboxylic acid and poly:hydric compounds

A01 - [001] 018 ; G1365 G1343 G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00 E00-R D14 D13 D31 D76 D50 D88 ; R00770 G1025 G0997 D01 D11 D10 D14 D13 D31 D50 D76 D88 F28 F26 ; G1025-R G0997 D01 F28 F26 D10-R ; H0033 H0011 ; H0293 ; P0839-R F41 D01 D63 ; S9999 S1456-R ; S9999 S1025 S1014 ; M9999 M2415 ; M9999 M2700 ;

- [002] 018 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ; B9999 B4842 B4831 B4740 ; B9999 B3598 B3554 ; B9999 B5629 B5572 ; B9999 B5618 B5572 ; ND01 ;

Q9999 Q8786 Q8775 ; Q9999 Q8797 Q8775 ;  
- [003] 018 ; A999 A099 A077 ; B9999 B3509 B3485 B3372 ; B9999 B3463  
B3452 B3372 ;  
- [004] 018 ; A999 A102 A077 ;  
A02 - [001] 018 ; P0000 ; S9999 S1616 S1605 ;  
- [002] 018 ; B9999 B3521-R B3510 B3372 ; Q9999 Q6791 ; ND01 ; Q9999  
Q8786 Q8775 ; Q9999 Q8797 Q8775 ;  
- [003] 018 ; R01740 G2335 D00 F20 H- O- 6A ; A999 A475 ;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87558

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	A E

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-240370

(22)出願日 平成7年(1995)9月19日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 小松 英彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 塚原 道也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

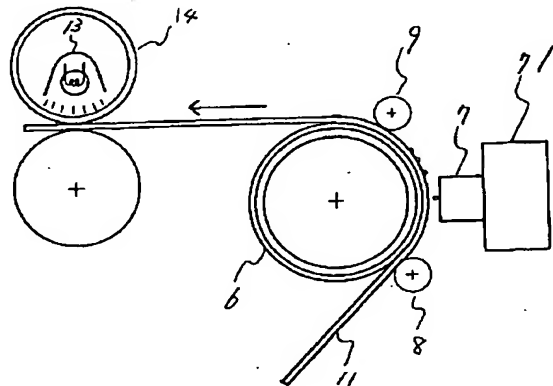
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 全ての紙種で、十分な印字濃度を確保したインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 着色樹脂粒子を水系媒体に分散したインクを、記録ヘッド7のノズルから、選択的にインク滴として吐出し、記録紙11上にインク像の書き込みを行なう。記録紙への印字を行った後、加熱手段13によりインク像を加熱する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水を主成分とする分散媒と、この分散媒中に微粒子状に分散された着色樹脂粒子を含むインクを、記録ヘッドから被記録媒体にインク滴として吐出し、インク像を形成し記録することを特徴とするインクジェット記録方法において、

前記着色樹脂粒子が、染料により着色されたものであり、かつ80mol%以上のシクロヘキサンジカルボン酸を含む多価カルボン酸類と、50～70mol%の脂肪族ジオールおよび30～50mol%のトリシクロデカンジメタノールを含む多価アルコール類とから得られ、イオン性基としてカルボン酸のトリアルカノールアミン塩の基を100～500eq./tonの範囲で含有する共重合ポリエステル樹脂からなるものであり、

前記着色樹脂粒子の重量平均粒子径を $\alpha \mu\text{m}$ 、比重を $\rho$ 、そして前記分散媒の20℃における粘度を $\eta \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ としたとき、

$\alpha = 0.2 \sim 0.5$ かつ、

$\alpha^2 \cdot (\rho - 1) / \eta \cdot 100 \leq 0.5$

であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】 前記共重合ポリエステル樹脂微粒子が、水に不溶ないしは難溶性の疎水性染料によって着色されていることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】 前記インクジェット記録用インクに用いられるインクのpHが7～10の範囲であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 前記インクジェット記録用インクに用いられるインクの最低造膜温度が40℃以上であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記着色樹脂粒子の軟化温度が100℃以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】 前記記録媒体上にインク画像を形成する時、又はその後、加熱手段によって被記録媒体を加熱することを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】 前記加熱手段の加熱温度が着色樹脂粒子の軟化温度以上であることを特徴とする請求項6記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、記録ヘッドからインク滴を吐出して被記録媒体上に画像の記録書き込みを行うインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、インクジェット記録方法に用いるインクとしては、染料を水に溶解し、さらに必要に応じて有機溶媒等を添加したインクが主流を占めている。

【0003】 しかしながら、これらのインクでは着色剤である染料が水溶性であり、紙繊維に浸透するため、十分な印字濃度が得られにくく、しかも記録ドットのにじみ、画像のひろがり、コントラストの低下等の問題が生じていた。そこで、これらの問題の解決方法として、紙に浸透しにくい着色粒子を分散媒中に分散し、その粒子からなる着色部を紙上に形成するインクが提案されている。

【0004】 例えば、特開昭55-139471号公報には、染料を含浸させた水不溶性ビニルポリマーラテックス粒子からなるインクを用いている。このようなインクでは、記録紙上に吐出されたインク滴のうち、水性媒体のみが記録紙内に浸透し、着色樹脂粒子は記録紙の繊維上に残り堆積されるため、染料インクと比較して印字濃度が高い画像を得ることができ、しかもにじみ防止効果を得ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような着色樹脂粒子インクを使用することで、紙表面が比較的平滑なコピー紙等の、普通紙への印字では十分な印字濃度を得ることができる。

【0006】 しかしながら、再生紙等、繊維が大きく、不均一な紙に対する印字の場合、着色樹脂粒子によるインクを使用しても普通紙と比較して印字濃度の低下が生じる。図5は、再生紙等、表面の凹凸が大きい紙上に印字を行なった場合の、着色樹脂粒子の状態を示す断面図である。紙の繊維101での凹凸により、着色樹脂粒子102によって形成される画像面に凹凸が生じ、さらに一部に間隙103が発生している。このような凹凸や間隙が発生すると、着色樹脂粒子によるインクを使用しても、普通紙への印字と比較して印字濃度が低くなり、印字品質低下の原因となる。

【0007】 また、高印字濃度と高印字画像を得るには、着色樹脂粒子の粒子径を大きくすることが有効であるが、着色樹脂粒子の粒子径が大きくなると粒子の自重による沈降が生じやすくなり、インクの保存安定性、およびインク吐出信頼性に問題が生じる。すなわちインクジェット記録ヘッド内で粒子の沈降が生じると印字画像に濃度ムラが出たり、さらにノズル詰まりによる吐出不良等、重大な問題が発生する。

【0008】 粒子の沈降に対する安定性は着色樹脂粒子の粒子径と比重および分散媒の粘度によって決定されるため、このような着色樹脂粒子を分散して成るインクにおいて印字品質と信頼性を両立するには、着色樹脂粒子の粒子径の他にその比重と分散媒の粘度の設定値が非常に重要である。

【0009】 そこで本発明は、これらの問題点を解決するもので、その目的は印字する紙の種類に関係なく、十分な濃度の印字画像を出力でき、さらに着色樹脂粒子の沈降等による濃度ムラ、吐出不良に伴うドット抜け等の

画質劣化を防止できるインクジェット記録方法を提供することである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録方法は、少なくとも水を主成分とする分散媒と、この分散媒中に微粒子状に分散された着色樹脂粒子を含むインクを、記録ヘッドから被記録媒体にインク滴として吐出し、インク像を形成し記録することを特徴とし、前記着色樹脂粒子が、染料により着色されたものであり、かつ80mol%以上のシクロヘキサジカルボン酸を含む多価カルボン酸類と、50～70mol%の脂肪族ジオールおよび30～50mol%のトリシクロデカンジメタノールを含む多価アルコール類とから得られ、イオン性基としてカルボン酸のトリアルカノールアミン塩の基を100～500eq./tonの範囲で含有する共重合ポリエステル樹脂からなるものであり、前記着色樹脂粒子の重量平均粒子径を $\alpha \mu\text{m}$ 、比重を $\rho$ 、そして前記分散媒の20℃における粘度を $\eta \text{ mPa} \cdot \text{s}$ としたとき、

$$\alpha = 0.2 \sim 0.5 \text{ かつ、}$$

$$\alpha^2 \cdot (\rho - 1) / \eta \cdot 100 \leq 0.5$$

であることを特徴とする。また、前記共重合ポリエステル樹脂微粒子が、水に不溶ないしは難溶性の疎水性染料によって着色されていることを特徴とし、インクのpHが7～10の範囲であることを特徴とし、インクの最低造膜温度が40℃以上であることを特徴とし、前記着色樹脂粒子の軟化温度が100℃以下であることを特徴とする。

【0011】さらに、前記着色樹脂粒子を含むインクを、インク滴として吐出し、前記記録媒体上にインク画像を形成する時、又はその後、加熱手段によって被記録媒体を加熱することを特徴とし、加熱手段の加熱温度が着色樹脂粒子の軟化温度以上であることを特徴とする。

#### 【0012】

【作用】本発明のインクジェット記録方法は、共重合ポリエステルからなる着色樹脂粒子を含有するインクを用い、さらにインク画像形成時、又はその後、記録媒体を加熱することにより、良好な印字画像を得るものである。

【0013】以下、本発明のインクジェット記録方法の加熱工程による画像品質向上効果について詳しく説明する。

【0014】着色樹脂粒子によるインクを使用すると、紙繊維の上に着色樹脂が堆積されるため、染料インクと比較して印字濃度が高い画像を得ることができる。

【0015】しかしながら、再生紙等、繊維が大きい紙への印字の場合は、普通紙と比較して印字濃度が得られにくくなる。

【0016】再生紙等、表面の凹凸が大きい紙上に印字を行なった場合、図5に示すように紙の繊維101での

凹凸により、着色樹脂粒子102によって形成される画像面に凹凸が生じ、さらに一部に間隙103が発生するため、普通紙と比較して印字濃度が低くなり、印字画像品質の低下の原因となる。

【0017】本発明では、印字画像の加熱を着色樹脂粒子が軟化し、かつ溶解して紙に拡散吸収されない範囲で行なうことにより、図6に示すように、軟化した着色樹脂104が紙の繊維による印字画像の凹凸を滑らかにし、間隙を埋めることで、再生紙等の表面の凹凸が大きい紙上に印字を行なった場合でも、十分な印字濃度を確保でき、良好な印字画像を得ることが可能となる。

【0018】しかし、加熱工程において、印字画像の加熱が足りないと着色樹脂が十分軟化せず、印字画像の凹凸や間隙が残ったままになってしまう。また、加熱によって着色樹脂粒子が溶解し粘度低下して、図7に示すように、溶解した着色樹脂105が紙の繊維に吸収拡散されると、繊維の凸部が印字画像表面に出るため印字濃度が低下する。さらに、印字画像自体にもにじみが生じ、結果、画像品質の低下が生じる。従ってインクの軟化時の粘度は吸収拡散が発生しない1000mPa・S以上が好ましい。

【0019】ここで軟化温度とは、樹脂のガラス転移温度、軟化点、融点、また樹脂エマルジョンの形で使用するものについてはMFT（最低造膜温度）のうち最も低い温度を意味するものとする。

【0020】また、印字濃度を確保し、良好な印字画像を得るには、着色樹脂粒子の粒子径が大きいほど効果が大きい、着色樹脂粒子の粒子径が大きくなると粒子の自重による沈降が生じやすくなり、インクの保存安定性、およびインク吐出信頼性に問題が生じる。すなわちインクジェット記録ヘッド内で粒子の沈降が生じると印字画像に濃度ムラが出たり、さらにノズル詰まりによる吐出不良等、重大な問題が発生する。

【0021】そこで本発明のインクジェット記録方法に用いるインクは、インクジェットヘッドからの吐出安定性、分散粒子の沈降安定性を満足するために、着色樹脂粒子の重量平均粒子径、比重、および分散媒の粘度の3パラメータを最適な範囲となるように関係付けたものである。

【0022】着色樹脂微粒子の内、常温にて固体、ないし造膜特性を持たない物の多くは高比重であり、粒子径を大ならしめた際には静置保存時の沈降に対する安定性が問題になる。また低比重の着色微粒子（例えば脂肪族成分の多いポリマー、あるいは低比重溶剤にて膨潤した樹脂粒子、あるいは染料を溶解した油滴）等は着色濃度が十分でないか、あるいは常温乾固にて造膜してしまうために記録系内での目詰まりが発生し易いという問題があった。ポリエステル樹脂は十分な着色濃度を実現可能であるが、一般に高比重であり、本発明にて限定される粒子径、比重、媒体粘度の関係を満足することは難し

い。

【0023】本発明の着色樹脂粒子に好ましく用いられるポリエステルにおいて、導入される脂環族単量体、すなわちシクロヘキサンジカルボン酸トリシクロデカンジメタノールは、ポリエステル樹脂のガラス転移温度を維持したままで、ポリエステル樹脂の比重を低減する作用を有し、その結果、微粒子の沈降に対する安定性の向上と、本着色分散体をインクとして用いた場合のインクジェットヘッド内での目詰まり防止性を満足できる。以上の要件を満たした場合には、着色樹脂粒子の高染着性を落とすことなく低比重化が可能であり、しかも、樹脂のガラス転移温度を下げず、室温近傍での乾燥造膜性を発現しない。したがって静置保存信頼性を有し、さらに記録系内での乾燥による目詰まり防止効果も高いことにより、高濃度かつ高画質を得ることが可能になる。

【0024】以上の作用により、本記録方法は、印字する紙の種類に関係なく、十分な濃度と高画質が確保でき、さらに粒子の沈降による濃度ムラ、および吐出不良によるドット抜け等の画質不良が防止できる。

【0025】

【発明の実施の形態】

【インク組成】本発明の記録方法に用いるインクの主たる構成成分は、着色樹脂粒子成分とその分散媒である水を主成分とする分散媒である。

【0026】本発明の着色樹脂粒子は、少なくとも樹脂成分、着色剤、及びその性質向上のため、適宜添加される添加剤からなる。

【0027】本発明では、以下に述べる特定組成の共重合ポリエステル樹脂を用いる事が特に好ましい。

【0028】本発明において好ましく用いられる共重合ポリエステル樹脂は多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮合により得られるものであり、80mol%以上のシクロヘキサンジカルボン酸を含む多価カルボン酸類と50～70mol%の脂肪族ジオール、30～50mol%のトリシクロデカンジメタノールを含む多価アルコール類から得られ、イオン性基としてカルボン酸のトリアルカノールアミン塩の基を100～500eq./tonの範囲にて含有する共重合ポリエステル樹脂からなるものである。

【0029】かかる共重合ポリエステル樹脂は脂環族単量体を主構成成分とするものであり、低比重と高ガラス転移温度を両立すると同時に、弱アルカリ領域における耐加水分解性に優れる物である。

【0030】かかるポリエステル樹脂は、イオン性基としてカルボン酸のトリアルカノールアミン塩の基を100～500eq./tonの範囲にて含有することが必須である。イオン性基はポリエステル樹脂微粒子に分散安定性を付与する働きを有し、イオン性基の含有量が所定の量より少ない場合には十分なる水分散性が得られない場合があり、またイオン性基の含有量が多すぎる場合にはポリエステル樹脂が水溶化し目的とする水分散体が得られ

ない場合がある。

【0031】カルボン酸のトリアルカノールアミン塩からなるイオン性基は、ポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入し、その後にトリアルカノールアミンにより中和することによって得ることができる。トリアルカノールアミンとしてはトリエタノールアミンの使用が好ましい。中和に用いる塩基としてアルカリ金属の水酸化物を用いた場合、共重合ポリエステル樹脂の不必要な加水分解をまねき、分散体の安定性が損なわれる。またアンモニア、アルキルアミン等の他の有機アミン類を用いた場合にはアミン臭が残り、プリンタの使用環境が制限される。

【0032】本発明におけるポリエステル樹脂のガラス転移温度は、40℃以上であることが好ましく、さらに50℃以上、なおさらに好ましくは60℃以上であることが好ましいガラス転移温度が低いとインクの最低造膜温度が下がり、ノズル閉塞等が生じやすくなる。

【0033】以上の着色樹脂粒子は後述の加熱手段により融着することが好ましく、その相変化温度は、インクの高温放置下での変質防止、熱融着に必要なエネルギーの低減化から50℃～110℃が好ましく、さらに好ましくは65℃～90℃が好ましい。

【0034】本発明のインクの着色樹脂粒子に用いることができる顔料としては、有機顔料、無機顔料等が挙げられ、例えば、黒用としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック7）類、または銅、鉄（C. I. ピグメントブラック11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C. I. ピグメントブラック1）等の有機顔料が挙げられる。

【0035】更にカラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1（ファストイエロー-G）、3、12（ジスチンイエロー-AA）、13、14、17、24、34、35、37、42（黄色酸化鉄）、53、55、81、83（ジスチンイエロー-HR）、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、153、C. I. ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、17、22（ブリアントファーストスカーレット）、23、31、38、48:2（パーマネントレッド2B(Ba)）、48:2（パーマネントレッド2B(Ca)）、48:3（パーマネントレッド2B(Mn)）、49:1、52:2、53:1、57:1（ブリアントカーミン6B）、60:1、63:1、63:2、64:1、81（ローダミン6Gレーキ）、83、88、101（ベンガラ）、104、105、106、108（カドミウムレッド）、112、114、122（ネオカドミウムレッド）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C. I. ピグ

メンバイオレット1 (ローグシレーキ)、3、5:1、16、19 (ナリド'ソット)、23、38、C. I. ピグメントブルー1、2、15 (フタロシエプル-R)、15:1、15:2、15:3 (フタロシエプル-G)、15:4、15:6 (フタロシエプル-E)、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、等、その他顔料表面を樹脂等で処理したグラフトカーボン等の加工顔料等が使用できる。その添加量は樹脂に対し、0.5~30重量%が好ましいが、さらには1.0~12重量%がより好ましい。

【0036】本発明のインクの着色樹脂粒子に用いられる油性染料、分散染料としては、C. I. ソルベントブラック3、5、22、C. I. ソルベントエロー19、44、98、104、105、112、113、114

C. I. ソルベントレッド8、24、71、109、152、155、176、177、179

C. I. ソルベントブルー2、11、25、78、94、95、C. I. ソルベントグリーン26、C. I. ソルベントオレンジ5、40、45、72、63、68、78

C. I. ソルベントバイオレット13、31、32、33、C. I. デイスペースエロー3、5、56、60、64、160

C. I. デイスペースレッド4、5、60、72、73、91、C. I. デイスペースブルー3、7、56、60、79、198

C. I. デイスペースオレンジ13、30、等が用いられるがこれらに限定されるものではない。

【0037】これら染料の添加量は、樹脂の種類、インクに対し要求されている特性等に依存して決定されるが、一般には樹脂成分に対し1~20重量%、好ましくは2~15重量%の範囲が良い。

【0038】本インクの主分散媒となる水はイオン交換、蒸留等の精製工程を経た純水または超純水が望ましい。

【0039】また本発明のインクに対して、保湿性、分散安定性の効果をさらに付与するため親水性高沸点低揮発性溶媒が加えられる。本発明に用いられる親水性高沸点低揮発性溶媒としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の高沸点低揮発性の多価アルコール類が用いられ、あるいはそれらのモノエーテル化物、ジエーテル化物、エステル化物、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコ

ールモノブチルエーテル等が用いられ、その他Nメチル2ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、モノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等の含窒素有機溶剤等の水溶性有機溶剤を印字の流れ、にじみが生じない範囲で添加することが出来る。

【0040】また主分散媒である水に対して、乾燥性、浸透性の向上を目的として、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、等の高揮発性の一価のアルコールを添加することができる。

【0041】本インクの水性分散媒に溶解させて用いることのできる水溶性高分子としては、ポリエチレンオキサライド等のポリアルキルオキサライド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、アルカリ可溶型のアクリル酸系樹脂、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、アルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルエーテル、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、 $\alpha$ -シクロデキストリン、グルコース、キシロース、スクロース、マルトース、アラビノース、マルチトール、デンプン等の単糖類、二糖類、多糖類、配糖体等が挙げられる。

【0042】さらに、分散媒の表面張力を調節するためや、着色樹脂粒子の分散安定性を得るために添加できる界面活性剤として、例えばアニオン界面活性剤としては、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸の塩 (Na、K、Li、Ca) ホルマリン重縮合物、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフテン酸塩等、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、アルキルエーテル硫酸塩、第二級高級アルコールエトキシサルフェート、モノグリサルフェート、アルキルエーテル燐酸エステル塩、アルキル燐酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸モノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸カリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸ジエタノールアミン、アルキルナフタレ

ンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等がある。

【0043】またノニオン界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタンモノステアレート、アセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、プロピルエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、等がある。

【0044】添加量としては、多すぎると起泡性が大きくなり、吐出安定性を損なわせる危険性が生じる為、3wt%以下が好ましく、1wt%以下がさらに好ましい。

【0045】さらにノズル乾燥防止の目的で、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等を添加することができる。

【0046】インク粘度としてはヘッドからの安定吐出、ヘッドへの安定インク供給を確保する為に、25mPa・秒以下であることが望ましく、さらに望ましくは15mPa・秒以下が良い。

【0047】インクの表面張力は、ノズルの撥水性と被記録媒体上での濡れ広がり、浸透を満足するために、30~60mN/mが好ましい。

【0048】〔インクジェット記録方法〕次に、本発明のインクジェット記録方法に用いるインクジェットプリンタを図1乃至図4の概念図により説明する。図1は、本発明の記録方法の第1実施例、図2は本発明の第2実施例、図3は本発明の第3実施例を説明するための図である。

【0049】（第1実施例）図1において、インクジェット方式の記録ヘッド7が、プラテン6と対峙した位置に、プラテン6の軸方向に移動するキャリッジ装置（図示せず）に搭載され、プラテン6には紙押さえローラ8と9が接して、記録媒体である記録紙11をプラテン6に沿わせている。

【0050】プラテン6は、アルミニウム製の素管の周囲に、表面層としてシリコンゴムなどを積層したものであり、図示しない駆動装置により回転する。

【0051】記録ヘッド7は圧電素子を用いる形式のインクジェット記録ヘッドであり、複数のノズルをプラテン6の軸方向に一定の間隔だけ離して有している。

【0052】インクは図示しないインク容器より記録ヘッド7に供給され、図示しない演算装置に与えられた印字データに基づき、図示しないヘッド駆動装置による電気信号でインクを吐出する。

【0053】紙押さえローラ8は鋼製の芯材にアクリルニトリルゴムで形成したゴムローラであり、プラテン6に接しており、プラテン6の回転に従動する。

【0054】紙押さえローラ9は鋼製の芯材にナイロン

糸を植毛したローラであり、プラテン6に軽く接するとともに、プラテン6より僅かに早い速度で回転する。

【0055】加熱手段14は良熱伝導性の金属ロールからなり、金属ロールは内部にヒーター13を配置し、図示しない温度感知手段と図示しないヒーター制御手段により加熱し、記録媒体がインク中の着色樹脂粒子の軟化温度以上になるように制御している。

【0056】また被記録媒体上の着色樹脂粒子が、ロール側に転移するのを防ぐために金属ロール表面を、テフロン樹脂、シリコン樹脂等でコートすることが好ましい。または、上記樹脂でコートされたベルトを回転させ、そのベルト表面を被記録媒体に接触させ、その上から加熱ロールにより接触加熱する方法も有効である。

【0057】次に、動作について説明する。印字動作開始に当たって、図示しない給紙装置によって、プラテン6と紙押さえローラ8の間に記録紙が送り込まれ、プラテン6と紙押さえローラ9が所定量回転することで、記録紙11を記録ヘッド7の直下に位置させるとともに、記録紙11をプラテン6に密着させる。

【0058】図示しないインク容器よりインクが供給された記録ヘッド7は、そのノズルから、キャリッジの移動と印字パターンに従って、選択的にインク滴を吐出し、記録紙11上にインク像の書き込みを行なう。

【0059】プラテン6と紙押さえローラ9の所定量の回転と、キャリッジ移動による印字を繰り返すことで、記録紙への印字を行った後、加熱手段14に送られる。

【0060】ロール表面の温度は、図示しない温度感知手段により感知し、その結果から図示しない温度制御手段により加熱手段13を制御し、ロール表面の温度が90℃に保たれている。

【0061】加熱手段13によりインク像の加熱後、図示しない排紙トレイに記録紙を排出し、印字終了とする。

【0062】（第2実施例）次に、図2の第2実施例について説明する。本実施例では、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンからなる4色のインクを用いることによりフルカラーを表現するプリンタを実現している。さらに、像の書き込み時に被記録媒体を加熱し、印字画像の加熱を行なっている。

【0063】固着プラテン6の内部にヒーター12を配置し、プラテン6を図示しない温度感知手段と図示しないヒーター制御手段によりインク像を加熱する。

【0064】本実施例では、プラテン6の温度が60~110℃になるよう制御されている（本実施例で実施例A2のインクの軟化温度は45℃）。

【0065】記録ヘッド7は実施例1と同様に圧電素子を用いる形式のインクジェット記録ヘッドであり、1色につき32ノズルからなるカラーインク用ノズルを、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色分有しており、それぞれ任意のマトリクスで配置されている。



【0066】なお、インクは4色のインクが別々の部屋に注入されている図示しないインク容器より供給される。

【0067】その他の構成及び動作は実施例1と同じであり説明は省略する。

【0068】(第3実施例) 次に、図3の第3実施例について説明する。実施例3は実施例1とは別の加熱方法を示すものである。

【0069】本実施例における加熱手段は、図3に示すように、インク像が書き込まれた被記録媒体を、ヒーター及び反射鏡とから構成される発熱手段15からの放射熱で非接触式に加熱することに特徴がある。すなわち加熱手段が非接触式であるため、印字画像がロールへ転写することがなく、高品質の印字画像を得ることができる。

【0070】加熱温度としては、記録媒体がインク中の樹脂粒子の軟化温度以上(本実施例に用いた実施例A3のインクの軟化温度は50℃)になる様に制御している。本実施例では紙面の表面温度が80℃になるように制御されている。

【0071】その他の構成及び動作は図1の第1実施例と同じであり説明は省略する。

【0072】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0073】本実施例に用いたインクの製造方法を以下に示す。

【0074】(1)ポリエステル樹脂の重合  
温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、シクロヘキサンジカルボン酸156.4重量部、エチレングリコール111.6重量部、トリシクロデカンジメタノール78.4重量部、テトラブトキシシタネート0.1重量部、を仕込み150~220℃で180分間加熱してエステル化反応を行った。次いで、240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、120分間反応を続けた。その後オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、大気圧とした。温度を200~220℃に保ち、無水トリメリット酸15.4重量部を加え、60分間反応を行い、共重合ポリエステル樹脂(A1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂は平均分子量は3300、酸価360eq./ton、ガラス転移温度は70℃であった。またNMR分析によりその組成比は表1に示す如きであった。

【0075】

【表1】

ポリエステル樹脂		A1	A2	A3	A4
CHDA	[mol%]	92	70	92	—
TPA		—	—	—	49
IPA		—	—	—	48
AA		—	22	—	—
SIP		—	—	—	3
TMA		8	8	8	—
EG	[mol%]	60	60	80	50
NPG		—	—	—	50
TCDL		40	40	20	—
Tg	[℃]	70	28	32	61
比重		1.18	1.14	1.21	1.26
数平均分子量		3300	3100	2900	3400
SO <sub>3</sub> Na当量[eq./ton]		—	—	—	145
COOH当量[eq./ton]		360	370	380	4

【0076】以下同様に原料を代えて重合を行い、表1に示すポリエステル樹脂を得た。

【0077】なお、表1中、

CHDA シクロヘキサンジカルボン酸

TPA テレフタル酸

IPA イソフタル酸

SIP 5-ナトリウムスルホイソフタル酸

TMA トリメリット酸

EG エチレングリコール

NPG ネオペンチルグリコール

TCDL トリシクロデカンジメタノール

Tg ガラス転移温度

である。ポリエステル樹脂A4では、加えて蛍光X線分析により硫黄元素の含有量を求めスルホン酸ナトリウム基当量に換算した。

【0078】(2)着色ポリエステル水分散体の作製  
温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルセパラブルフラスコにポリエステル樹脂(A1)200重量部、メチルエチルケトン100重量部、テトラヒドロフラン50重量部、ブラック染料としてオイルブラックHBB(C. I. Solvent Black 3) [オリエント化学社製]20重量部、塩基としてトリエタノールアミン9重量部(樹脂換算にて300eq./ton)を仕込み70℃にて溶解した。次いで70℃のイオン交換水500重量部を加え、水分散化した。さらに蒸留用フラスコにて留分温度が103℃に達するまで蒸留し、着色ポリエステル樹脂微粒子水分散体を得た。

【0079】(3)インクの製造

以上の着色樹脂粒子を用いたインクの調製は以下の方法にて行った。

【0080】得られた着色樹脂微粒子水分散体、界面活性剤、水溶性有機溶剤を水中に添加して攪拌混合し、単分散状態になったことを顕微鏡観察により確認した後、そこへ水溶性高分子、防腐剤等のその他の添加物を添加し更に十分攪拌し、完全に溶解させた。その分散液をメ

ンブランフィルターにて加圧濾過してゴミ及び粗大粒子を除去してインクを得た。

【0081】得られた着色ポリエステル樹脂を用いたインクの平均粒子径、インク粘度、最低造膜温度(MFT)、pHと、以下の評価における評価結果を表2に示す。

【0082】

【表2】

インク実施例番号	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12	K13
樹脂	A1								A2		A3	A4	
比重	1.18								1.14		1.21	1.26	
中和量 [eq./ton]	300	250	200	150		100		80	200	150	200	—	—
粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.08	0.15	0.22	0.34		0.44		0.51	0.23	0.35	0.24	0.15	0.35
粘度 [mPa・秒]	2.4	2.4	2.4	2.4	4.8	4.8	7.2	9.6	3.6	3.6	3.6	2.4	7.2
MFT [ $^{\circ}\text{C}$ ]	50	55	55	55	55	55	55	55	42	42	45	50	50
pH	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
$\alpha^{-2} \cdot (\rho - 1) / \eta \cdot 100$	0.05	0.17	0.36	0.87	0.43	0.73	0.48	0.49	0.21	0.48	0.34	0.24	0.44
樹脂粒子の軟化温度	55	60	60	60	60	60	60	60	45	45	50	55	55
記録方法実施例番号	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	非加熱	
印字 濃度	再生紙	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	コピー用紙	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
濃度ムラ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ドット抜け	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0083】なおポリエステルA4を用いた場合には着色ポリエステル樹脂微粒子水分散体作製時にトリエタノールアミンは使用していない。

【0084】また、記録方法実施例1（第1実施例）ではロール表面温度を90℃、記録方法実施例2（第2実施例）では60～110℃、記録方法実施例3（第3実施例）では80℃になるようそれぞれ制御した。

【0085】評価は、各実施例の記録方法と着色樹脂粒子インクを使用して再生紙とコピー用紙に印字を行い、

ベタ印字部分のOD値を測定と、印字部の濃度ムラ、及びドット抜けを目視評価を行なった。

【0086】評価は次のようなレベル判定により行った。

【0087】(1)ベタ印字部分のOD値

◎：ベタ部のOD値が1.5以上。

○：ベタ部のOD値が1.2以上1.5未満。

×：ベタ部のOD値が1.2未満。

【0088】(2)ベタ印字部分の濃度ムラ

- ◎：紙種によらず、濃度ムラが目視にて目立たない。  
○：濃度ムラが目視にて目立たない。  
×：濃度ムラが目視にて目立つ。

【0089】(2)野線部のドット抜け

- ◎：連続5時間以上の実印字動作でドット抜けが無い。  
○：連続2時間以上の実印字動作でドット抜けが無い。  
×：2時間の連続印字動作においてドット抜けが生ずる。

【0090】以上の結果から、本発明の記録方法を用いることにより、普通紙ばかりでなく、再生紙等の繊維が不均一で、かつ大きな繊維を含む紙においても、印字濃度が確保された良好な印字画像を得ることができる。また着色樹脂粒子の沈降による濃度ムラ、吐出不良によるドット抜けが防止できるという効果を有する。

【0091】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録方法により、全ての紙種の印字において紙の繊維により生じる印字画像の凹凸や間隙を防げるため、印字濃度が確保でき、より高画質化が可能になるのに加え、着色樹脂粒子の沈降による濃度ムラ、吐出不良によるドット抜けが防止できるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施例1のインクジェットプリンタを示す概念図である。

【図2】本発明による実施例2のインクジェットプリンタを示す概念図である。

【図3】本発明による実施例3のインクジェットプリンタを示す概念図である。

【図4】本発明による実施例1のインクジェットプリンタより加熱工程の部分を取り除いたインクジェットプリンタを示す概念図である。

【図5】再生紙への着色樹脂粒子インクの印字において、加熱を行わない場合の着色樹脂粒子の状態を紙の断面方向から見た図である。

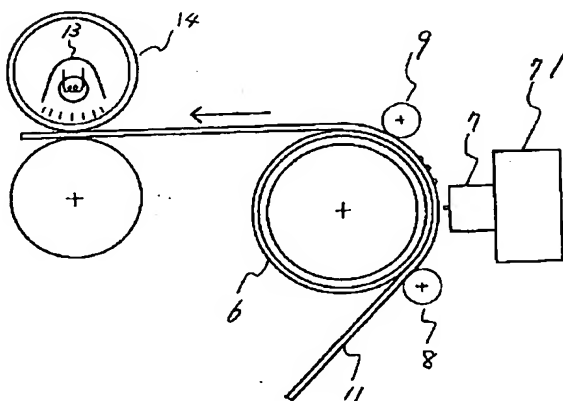
【図6】本発明によるインクジェット記録方法による再生紙への印字において、加熱工程後の着色樹脂粒子の状態を紙の断面方向から見た図である。

【図7】再生紙への着色樹脂粒子インクの印字において、着色樹脂粒子が加熱により熔融し紙繊維に吸収拡散した場合の、着色樹脂粒子の状態を紙の断面方向から見た図である。

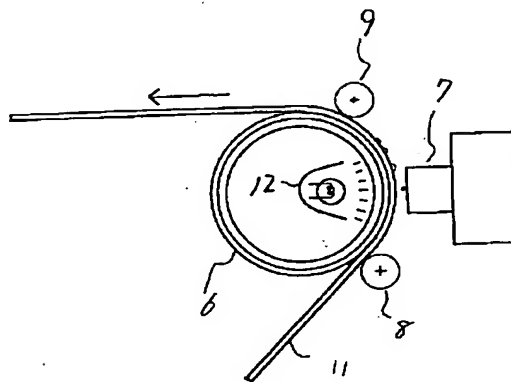
【符号の説明】

- 6：プラテン  
7：記録ヘッド  
8：紙押えローラ  
9：紙押えローラ  
11：記録紙  
12：ヒーター  
13：後加熱ヒーター  
14：後加熱ローラ  
15：非接触ヒーター  
101：紙繊維  
102：着色樹脂粒子  
103：画像の間隙  
104：軟化着色樹脂  
105：熔融着色樹脂

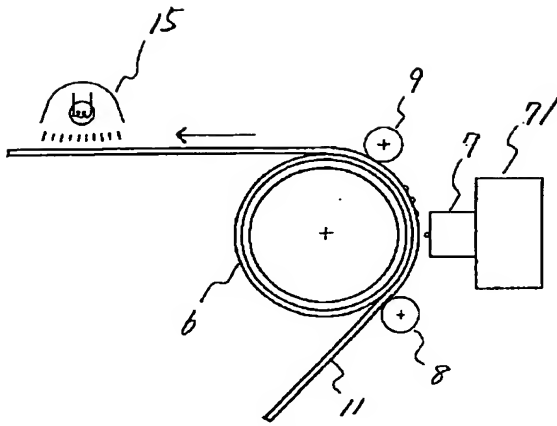
【図1】



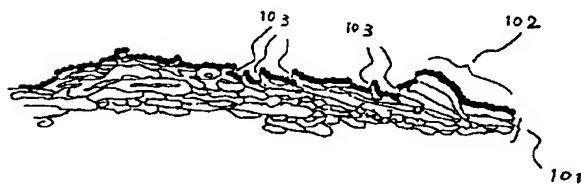
【図2】



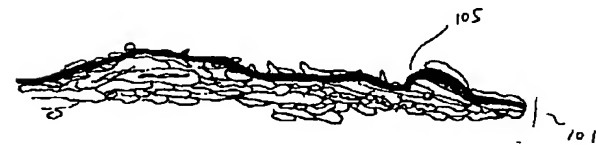
【図3】



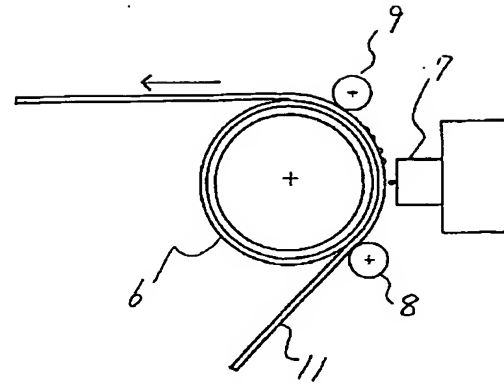
【図5】



【図7】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 下村 哲生  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 山田 陽三  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内